

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
7 août 2003 (07.08.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/064363 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C07C 45/38, 47/575

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR03/00284

(22) Date de dépôt international :
30 janvier 2003 (30.01.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
02 01153 31 janvier 2002 (31.01.2002) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 26, rue Alphonse Le Gallo, F-92512 BOULOGNE-BILLANCOURT Cédex (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : JACQUOT, Roland [FR/FR]; 15, rue des Pinsons, F-69340 FRANCHEVILLE (FR). CORMA, Avelino [ES/ES]; Calle Daniel Balaciart, 6-46, 46022 VALENCIA (ES). DOMINE, Marcelo, Eduardo [ES/ES]; C/Poeta Mas y Ros, 6-23, 46021 VALENCIA (ES).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(74) Mandataire : DUTRUC-ROSSET, Marie-Claude; RHODIA SERVICES, Direction de la Propriété Industrielle, 40, rue de la Haie-Coq, F-93306 AUBERVILLIERS Cédex (FR).

(54) Title: METHOD FOR THE PREPARATION OF AN AROMATIC ALDEHYDE

(54) Titre : PROCEDE DE PREPARATION D'UN ALDEHYDE AROMATIQUE.

(57) Abstract: The invention relates to a method for preparing an aromatic aldehyde by oxidizing a hydroxymethyl compound. According to the inventive method for preparing an aromatic aldehyde by oxidizing a corresponding hydromethyl compound, said hydromethyl compound is reacted with formaldehyde or a formaldehyde generator in the presence of an effective quantity of a microporous solid of type zeolite β , containing silicon, tin, and/or titanium, and optionally aluminum. The invention particularly relates to the preparation of 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde and 3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un aldéhyde aromatique par oxydation d'un composé hydroxyméthylé. Le procédé de préparation d'un aldéhyde aromatique selon l'invention, par oxydation d'un composé hydroxyméthylé correspondant est caractérisé par le fait que l'on fait réagir ledit composé hydroxyméthylé avec le formaldéhyde ou un générateur de formaldéhyde, en présence d'une quantité efficace d'un solide micro-poreux du type zéolithe β comprenant du silicium, de l'étain et/ou du titane, éventuellement de l'aluminium. L'invention concerne plus particulièrement la préparation du 3-méthoxy-4-hydroxybenzaldehyde et du 3-éthoxy-4-hydroxybenzaldehyde.

WO 03/064363 A1

PROCEDE DE PREPARATION D'UN ALDEHYDE AROMATIQUE.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un
5 aldéhyde aromatique par oxydation d'un composé hydroxyméthylé.

L'invention concerne plus particulièrement la préparation du 3-méthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde et du 3-éthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde dénommés respectivement "vanilline" et "éthylvanilline".

10 Il existe dans la littérature de nombreux procédés permettant d'accéder aux aldéhydes aromatiques et plus particulièrement leur préparation par oxydation d'un composé hydroxyalkylé.

Dans EP-A-0 934244, on a décrit notamment la préparation de la vanilline ou 3-méthoxy-4-hydroxybenzaldéhyde selon un procédé qui consiste à faire
15 réagir le formaldéhyde et le gaïacol, en présence de soude conduisant à un mélange comprenant l'o-hydroxyméthylgaïacol (OMG) et le p-hydroxyméthylgaïacol (PMG), puis à oxyder ledit mélange par l'oxygène en présence d'un catalyseur au palladium et d'un co-catalyseur au bismuth et ensuite à éliminer dans les produits d'oxydation le contenant, le groupe
20 carboxylique situé en position ortho, permettant ainsi d'obtenir la vanilline avec un très bon rendement réactionnel.

Dans le procédé décrit dans EP-A-0 934244 qui fait appel à une catalyse homogène, il y a oxydation sélective du groupe hydroxyméthyle et formyle situés en position ortho d'un groupe hydroxyle, en groupe carboxylique et oxydation du
25 groupe hydroxyméthyle situé en position para, au plus en groupe formyle.

La demanderesse propose un nouveau procédé permettant d'obtenir un aldéhyde aromatique, selon un procédé totalement différent, mettant en oeuvre un système oxydant différent et un catalyseur hétérogène d'une toute autre
nature.

30

Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un aldéhyde aromatique par oxydation d'un composé hydroxyméthylé correspondant caractérisé par le fait que l'on fait réagir ledit composé hydroxyméthylé avec le formaldéhyde ou un générateur de
35 formaldéhyde, en présence d'une quantité efficace d'un solide micro-poreux du type zéolithe β comprenant du silicium, de l'étain et/ou du titane, éventuellement de l'aluminium.

Il a été trouvé d'une manière surprenante que la vanilline pouvait être obtenue par réaction du p-hydroxyméthylgaïacol (dénommé également alcool vanillique) avec le formaldéhyde, en présence du tamis moléculaire micro-poreux précité alors que l'on aurait pu s'attendre à ce que le formaldéhyde réagisse sur la position libre en ortho du groupe hydroxyle et conduise également à l'hydroxyméthylation de cette position : le formaldéhyde ayant dans la présente invention un rôle d'oxydant.

Dans l'exposé qui suit de la présente invention, on entend "par aldéhyde aromatique", un composé aromatique dont un atome d'hydrogène directement lié au noyau aromatique est remplacé par un groupe formyle et par "composé aromatique", la notion classique d'aromaticité telle que définie dans la littérature, notamment par Jerry MARCH, Advanced Organic Chemistry, 4^{ème} édition, John Wiley and Sons, 1992, pp. 40 et suivantes.

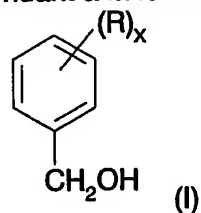
Par « composé aromatique hydroxyméthylé », on entend un composé aromatique dont un atome d'hydrogène directement lié au noyau aromatique est remplacé par un groupe hydroxyméthyle.

Le substrat intervenant dans le procédé de l'invention est un composé aromatique porteur d'au moins un groupe hydroxyméthyle dénommé par la suite « composé hydroxyméthylé ».

Le noyau aromatique est porteur d'au moins un groupe hydroxyméthyle mais il peut être également porteur d'un ou plusieurs autres substituants. Généralement, par plusieurs substituants, on définit moins de quatre substituants par noyau aromatique.

N'importe quel substituant peut être présent dans la mesure où il n'interfère pas dans la réaction de l'invention. Des exemples de substituants sont donnés ci-après mais la liste n'est aucunement limitative.

Ainsi, le procédé de l'invention est bien adapté pour s'appliquer aux composés hydroxyméthylés répondant à la formule suivante (I) :



dans ladite formule (I) :

- x est un nombre entier compris entre 0 et 4,
- R, identiques ou différents, représente :

- . un atome d'hydrogène,
- . un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
- 5 . un groupe alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy ou un groupe phénoxy,
- . un groupe de formule :

- R₁-OH
- 10 -R₁-COOR₂
- R₁-OCOR₂
- R₁-CHO
- R₁-CO-N(R₂)₂
- R₁-X
- 15 -R₁-CF₃

dans lesdites formules, R₁ représente un lien valentiel ou un groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les groupes R₂ identiques ou

20 différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; X symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor.

- deux groupes R placés sur deux atomes de carbone vicinaux peuvent former ensemble et avec les atomes de carbone qui les portent un cycle benzénique,

- deux groupes R placés sur deux atomes de carbone vicinaux peuvent former ensemble et avec les atomes de carbone qui les portent, un cycle ayant de 5 à 7 atomes, comprenant un hétéroatome.

Lorsque x est supérieur ou égal à 2, deux groupes R et les 2 atomes

30 successifs du cycle aromatique peuvent être liés entre eux par un groupe alkylène, alcénylène ou alcénylidène ayant de 2 à 4 atomes de carbone pour former un hétérocycle saturé, insaturé ou aromatique ayant de 5 à 7 atomes de carbone. Un ou plusieurs atomes de carbone peuvent être remplacés par un autre hétéroatome, de préférence l'oxygène. Ainsi, les groupes R peuvent

35 représenter un groupe méthylènedioxy ou éthylènedioxy.

Dans la formule (I), R représente préférentiellement, l'un des groupes ou fonctions suivantes :

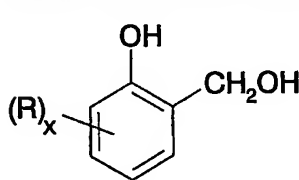
- . un atome d'hydrogène,

- . un groupe hydroxyle,
- . un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- . un groupe alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
- . un groupe méthylènedioxy ou éthylènedioxy.

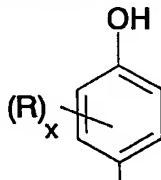
5 Encore plus préférentiellement, on choisit les composés aromatiques hydroxyméthylés de formule (I) dans laquelle les groupes R identiques ou différents, sont un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe méthyle ou éthyle, un groupe méthoxy ou éthoxy.

Dans la formule (I), x est de préférence égal à 1 ou 2.

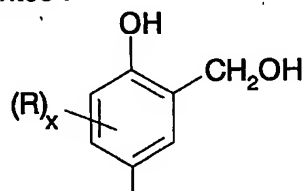
10 La présente invention s'applique particulièrement aux composés mis en œuvre seuls ou en mélange, répondant aux formules suivantes :



(IA)



(IB)



(IC)

dans lesdites formules, R représente un groupe alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence un groupe méthyle ou éthyle.

15 Comme exemples préférés de substrats susceptibles d'être mis en œuvre dans le procédé de l'invention, on peut citer, entre autres :

- l'o-hydroxyméthylphénol,
- le p-hydroxyméthylphénol,
- l'o-hydroxyméthylgaïacol,
- 20 - le p-hydroxyméthylgaïacol,
- l'o-hydroxyméthylguétol ;
- le p-hydroxyméthylguétol.

On peut faire appel au formaldéhyde ou tout générateur de formaldéhyde tel que, par exemple, le trioxane ou le paraformaldéhyde utilisé sous la forme de
25 polyformaldéhydes linéaires de degré de polymérisation indifférent, ayant de préférence un nombre de motifs (CH₂O) compris entre 8 et 100 motifs,

Le formaldéhyde peut être utilisé, sous forme de solution aqueuse dont la concentration n'est pas critique. Elle peut varier entre 15 et 50 % en poids : on utilise de préférence les solutions commerciales dont la concentration est
30 d'environ 20 à 40 % en poids.

La quantité de formaldéhyde exprimée en moles de formaldéhyde par mole de composé hydroxyméthylé peut varier dans de larges limites. Le rapport molaire formaldéhyde/composé hydroxyméthylé peut varier entre 5 et 90 % et de préférence entre 15 et 75 %.

Une caractéristique du procédé de l'invention est de mettre en œuvre un catalyseur qui est une tamis moléculaire micro-poreux de type zéolithe β dans laquelle une partie des atomes de silicium sont substitués par de l'étain et/ou du titane, éventuellement par de l'aluminium.

Le catalyseur intervenant dans le procédé de l'invention, répond à une formule empirique, après calcination qui est la suivante :



dans ladite formule (II) :

- w est un nombre compris entre 0 et 0,2, de préférence entre 0 et 0,1 et encore plus préférentiellement entre 0 et 0,05,
- y est un nombre compris entre 0 et 0,1, de préférence entre 0 et 0,06 et encore plus préférentiellement entre 0 et 0,03,
- z est un nombre compris entre 0 et 0,1, de préférence entre 0 et 0,06,
- y et z ne peuvent être simultanément égaux à 0.

Les catalyseurs zéolithiques sont préparés selon un procédé de cristallisation hydrothermal d'un milieu réactionnel comprenant une source d'étain et/ou de titane, une source de silicium, un agent structurant, éventuellement une source d'aluminium, un agent mobilisateur OH^- ou F^- , éventuellement du peroxyde d'hydrogène et de l'eau.

De nombreuses sources de l'élément silicium au degré d'oxydation +4 peuvent être utilisées. On peut citer à titre d'exemple, les silices sous forme d'hydrogels, d'aérogels, de xérogels, de suspensions colloïdales, les silices résultant de la précipitation à partir de solutions de silicates solubles ou de l'hydrolyse d'esters siliciques comme $Si(OCH_3)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$. On peut également utiliser des composés du silicium tétravalent hydrolysables tels les halogénures de silicium ou analogues.

La source de silicium est choisie de préférence parmi les alkylsilicates, le tétraéthylsilicate étant celui que l'on préfère le plus.

Parmi les sources de titane, on peut citer, à titre d'exemple, les oxydes et les hydroxydes de titane, cristallisés ou amorphes, les composés de titane tétravalent pouvant être hydrolysés tels les halogénures ($TiCl_4$), les dérivés organiques du titane, tels que, par exemple, les o-titanates d'alkyle, de préférence l'o-titanate de tétraéthyle ou l'o-titanate de tétrabutyle, les sels solubles de titane tels $TiOSO_4$, $TiOCl_2$, $(NH_4)_2TiO(C_2O_4)_2$.

Parmi les sources d'étain, on peut mentionner notamment les halogénures d'étain de préférence $SnCl_4$, les alkoxydes d'étain, l'étain métallique, les

stannates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, les composés de type alkylétain.

Comme sources d'aluminium, on peut citer mais sans caractère limitatif, l'alumine, les oxydes et les alkoxydes d'aluminium, les sulfates ou nitrates ou
5 halogénures d'aluminium.

Comme agents structurants, on peut citer les ions tétraalkylammonium tels que les ions tétraéthylammonium ; les ions dialkylbenzylammonium tels que l'ion diméthylbenzylammonium ; les ions bis-pipéridinium tels que l'ion 4,4'-triméthylène-bis(N-benzyl-N-méthylpipéridinium). Ces ions peuvent être apportés
10 sous forme de composés de type hydroxyde ou halogénure, de préférence chlorure ou bromure. On peut également citer les composés aza-polycyclique tels que le 1,4-diazabicyclo-2,2,2-octane.

Une première variante préférée du procédé de l'invention consiste à mettre en œuvre une tamis moléculaire micro-poreux de type zéolithe β à l'étain et/ou
15 au titane.

Une autre variante du procédé de l'invention est de faire appel à un tamis moléculaire micro-poreux de type zéolithe β Ti + Al ou Sn + Al.

Un catalyseur particulièrement préféré pour la mise en œuvre du procédé de l'invention est une tamis moléculaire micro-poreux de type zéolithe β à l'étain répondant à une formule empirique, après calcination qui est la suivante :



dans ladite formule (IIA), y est compris entre 0,001 et 0,1, de préférence entre 0,001 et 0,06 et encore plus préférentiellement entre 0,001 et 0,03.

Ledit catalyseur est connu et est décrit notamment dans EP-A 1 010 667.

Il est obtenu selon un procédé qui consiste dans un procédé hydrothermal qui met en jeu la formation d'un mélange réactionnel par mélange des sources
25 souhaitées d'étain, de silicium, éventuellement de titane, éventuellement d'aluminium, d'un agent structurant organique, d'eau, éventuellement de peroxyde d'hydrogène et d'une source de fluorure, dans un ordre quelconque pour donner le mélange souhaité. Il est également nécessaire que le pH du
30 mélange soit dans la gamme d'environ 7,5 à 9,5. Le cas échéant, le pH du mélange peut être ajusté par addition de HF et/ou de NH_4F . Du peroxyde d'hydrogène peut être ajouté afin de former un complexe avec le titane et de le maintenir en solution.

Le mélange réactionnel est chauffé à une température d'environ 90°C à environ 200°C, et de préférence d'environ 120°C à environ 180°C, pendant une durée d'environ 2 jours à 50 jours, et de préférence d'environ 10 jours à environ 25 jours, dans un réacteur fermé hermétiquement sous une pression autogène.

Après le temps attribué, le mélange est filtré pour isoler le produit solide qui est lavé avec de l'eau déminéralisée et séché à l'air.

Afin de favoriser la cristallisation, on préfère ajouter des cristaux de zéolithe β en tant que germes dans le mélange réactionnel. Ces cristaux peuvent être ajoutés sous forme d'un solide sec, d'une suspension dans un liquide approprié, par exemple l'eau, un alcool ou un gel pré-organisé, c'est-à-dire un gel contenant des germes. Un germe de zéolithe β préféré est un germe préparé selon les enseignements de la demande de brevet espagnol N° P9501552 ou US 6 306 364 notamment l'exemple 1. Les germes comprennent de l'aluminium mais de préférence en très faibles quantités. Le rapport Si/Al est choisi avantageusement entre 1000 et 2000.

Le tamis moléculaire isolé est caractérisé en ce qu'il possède un motif de diffraction des rayons X d'une zéolithe β .

Afin d'activer la zéolithe, c'est-à-dire active pour une adsorption ou pour des réactions catalytiques, il est nécessaire d'éliminer l'agent structurant et le fluorure. Ceci est généralement réalisé par calcination sous air du tamis moléculaire à une température d'environ 300°C à environ 1000°C pendant une durée suffisante pour éliminer essentiellement tout l'agent structurant et le fluorure, ce qui prend d'environ 1 à environ 10 h. Après la calcination, le solide conserve sa cristallinité.

La zéolithe β intervenant dans le procédé de l'invention est un solide microporeux. La taille de ses pores varie généralement entre 5 et 7 Å, et de préférence entre 5,6 et 6,6 Å. [cf. Atlas of Zeolite Framework Types de C. Baerlocher et al, Elsevier 5^{ème} édition (2001)].

Un autre type de catalyseur convenant à l'invention est un tamis moléculaire micro-poreux de type zéolithe β au titane répondant à une formule empirique, après calcination qui est la suivante :



dans ladite formule (IIB), z est compris entre 0,001 et 0,1, de préférence entre 0,001 et 0,06.

Un procédé de préparation d'un tel catalyseur est décrit par T. Blasco et al [J. Phys. Chem. B, 102, 75, 1998].

Comme autres zéolithes susceptibles d'être mis en œuvre dans le procédé de l'invention, on peut mentionner les zéolithes β comprenant du titane et de l'étain. Elles peuvent être représentées par la formule (IIC) :



dans ladite formule (IIC) :

8

- y est un nombre supérieur à 0, compris entre 0,001 et 0,1, de préférence compris entre 0,001 et 0,06, et encore plus préférentiellement compris entre 0,001 et 0,03,
- z est un nombre supérieur à 0, compris entre 0,001 et 0,1, de préférence entre 0,001 et 0,06.

Il est également possible de faire appel à un catalyseur au titane comprenant du silicium, de l'aluminium qui peut être représenté par la formule empirique, après calcination qui est la suivante :



dans ladite formule (IID) :

- w est un nombre supérieur à 0, compris entre 0,001 et 0,2, de préférence entre 0,001 et 0,1, et encore plus préférentiellement entre 0,001 et 0,05,
- z est un nombre compris entre 0,001 et 0,1, de préférence entre 0,001 et 0,06.

Un autre type de catalyseurs convenant au procédé de l'invention sont des zéolithes comprenant du silicium, de l'aluminium et de l'étain qui peut être représenté par la formule empirique, après calcination qui est la suivante :



dans ladite formule (IIE) :

- w est un nombre supérieur à 0, compris entre 0,001 et 0,2, de préférence entre 0,001 et 0,1, et encore plus préférentiellement entre 0,001 et 0,05,
- y est un nombre supérieur à 0, compris entre 0,001 et 0,1, de préférence compris entre 0,001 et 0,06, et encore plus préférentiellement compris entre 0,001 et 0,03.

Pour la préparation desdits catalyseurs, on peut se référer aux travaux de T. Blasco et al, J. Am. Chem. Soc., 115, (1993), p. 11806 - 11813.

Parmi les différents catalyseurs précités, on choisit plus préférentiellement une zéolithe Sn β répondant de préférence à la formule (IIA) dans laquelle y est compris entre 0,001 et 0,06 et encore plus préférentiellement entre 0,001 et 0,03.

Conformément au procédé de l'invention, on met en œuvre au cours de la réaction d'oxydation un catalyseur de type zéolithique tel que précédemment décrit.

La quantité de ce catalyseur à mettre en oeuvre, exprimée en poids de catalyseur par rapport au composé hydroxyméthylé peut varier entre 10 et 75 %, de préférence, entre 20 et 50 %.

Une variante du procédé de l'invention consiste à conduire la réaction
5 d'oxydation dans un solvant organique.

Le solvant organique est choisi de telle sorte qu'il soit inerte dans les conditions de la réaction.

Ainsi, on peut utiliser des éther-oxydes aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques et, plus particulièrement, l'oxyde de dipropyle, l'oxyde de diisopropyle, l'oxyde de dibutyle, le méthyltertobutyléther, le diméthyléther de
10 l'éthylèneglycol (ou glyme), le diméthyléther du diéthylèneglycol (ou diglyme) ; l'oxyde de phényle ; le dioxane, le tétrahydrofurane (THF) ; des esters tels que le benzoate de méthyle, le téréphtalate de méthyle, l'adipate de méthyle, le phtalate de dibutyle ; des nitriles aliphatiques ou aromatiques comme
15 l'acétonitrile, le propionitrile, le benzonitrile ; les carboxamides linéaires ou cycliques comme le N,N-diméthylacétamide (DMAC), le diméthylformamide (DMF), le diéthylformamide ou la 1-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP).

La quantité de solvant organique est déterminée de telle sorte que la concentration pondérale du composé hydroxyméthylé dans la phase liquide est
20 habituellement comprise entre 2 % et 40 %, de préférence entre 5 % et 20 %.

Conformément à l'invention, on fait réagir à chaud, le composé hydroxyméthylé et le formaldéhyde, en présence du tamis moléculaire micro-poreux.

25 La température d'oxydation est choisie de préférence, dans une gamme de température allant de 40°C à 120°C, de préférence entre 60°C et 100°C.

On opère généralement à pression atmosphérique, mais l'on peut travailler à des pressions légèrement inférieures ou supérieures.

Selon une variante préférée du procédé de l'invention, on conduit le
30 procédé de l'invention, sous atmosphère contrôlée de gaz inertes. On peut établir une atmosphère de gaz rares, de préférence l'argon mais il est plus économique de faire appel à l'azote.

D'un point de vue pratique, le procédé selon l'invention est simple à mettre en oeuvre.

35 On charge le formaldéhyde et le composé hydroxyméthylé et l'on ajoute le catalyseur zéolithique et l'on chauffe.

Lorsque l'on travaille en discontinu, la durée de la réaction se situe en général entre 0,5 et 15 heures.

Selon un autre mode de réalisation, on peut dissoudre le composé hydroxyméthylé dans un solvant approprié, par exemple, l'acétonitrile, puis l'introduire en continu au cours de la réaction.

Un mode préféré de réalisation de l'invention, consiste à introduire de
5 manière progressive le composé hydroxyméthylé éventuellement dans un solvant organique dans le milieu réactionnel comprenant le formaldéhyde et le catalyseur.

Il est également possible de mettre en œuvre le procédé de l'invention selon un mode continu dans un réacteur tubulaire comportant le catalyseur
10 solide disposé en lit fixe.

Les réactifs peuvent être introduits séparément ou en mélange dans le réacteur. Ils peuvent également être introduits dans un solvant tel que mentionné précédemment.

Le temps de séjour du flux de matière sur le lit catalytique varie, par
15 exemple, entre 15 mn et 10 heures, et de préférence, entre 30 mn et 5 heures.

On récupère l'aldéhyde aromatique obtenu d'une manière classique. Si nécessaire, on élimine le solvant organique puis l'on sépare l'aldéhyde par extraction à l'aide d'un solvant adéquate, par exemple la méthylisobutylcétone.

20 Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Dans les exemples, le taux de transformation (TT) correspond au rapport entre le nombre de moles de substrat transformées et le nombre de moles de substrat engagées.

Le rendement (RR) correspond au rapport entre le nombre de moles de
25 produit formées et le nombre de moles de substrat engagées.

EXEMPLES :

Exemple 1

30 Cet exemple illustre la synthèse d'un stannosilicate avec une structure de zéolithe β .

Dans un récipient, on ajoute 30 g d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) et 32,99 g d'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH, 35 % en poids).

Au bout de 90 minutes, on ajoute une solution de 0,43 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
35 (pureté = 98 %) dans 2,75 g d'eau et l'on agite le mélange jusqu'à ce que l'éthanol formé par l'hydrolyse du TEOS se soit évaporé.

A la solution transparente, on ajoute 3,2 g de HF (concentration de HF dans l'eau égale à 48 % en poids) et l'on obtient une pâte épaisse.

Finalement, on ajoute une suspension de 0,36 g de germes de zéolithe β désaluminisés (rapport Si/Al de 1000) dans 1,75 g d'eau.

La composition finale du gel est décrite par la formule suivante :

SiO_2 ; 0,27 $(\text{TEA})_2\text{O}$; 0,008 SnO_2 ; 0,54 HF ; 7,5 H_2O

5 On charge cette pâte dans des autoclaves en acier inoxydable à chemise en teflon et l'on la chauffe à 140°C et l'on la laisse réagir pendant 11 jours sous agitation.

10 Au bout de 11 jours, le produit est récupéré par filtration et se révèle par une analyse de diffraction des rayons X avoir la structure de la zéolithe β et avoir une cristallinité d'environ 95 %.

Une analyse chimique montre, en outre, que le produit contient 1,6 % en poids d'étain.

On calcine le produit à 580°C pendant 3 heures et il conserve sa cristallinité.

15

Exemple 2

Cet exemple illustre la synthèse d'un titanosilicate avec une structure de zéolithe β .

20 Dans un récipient, on ajoute 40 g de TEOS et 2,54 g tétraéthylate de titane et, à cette solution, on ajoute 45,38 g de TEAOH (35 %) et 6,40 g de peroxyde d'hydrogène (35 %).

On agite le mélange jusqu'à ce que l'éthanol formé par l'hydrolyse du TEOS se soit évaporé.

25 A cette solution, on ajoute 4,50 g de HF (48 %) et l'on obtient une pâte épaisse.

Finalement, on ajoute une suspension de 0,48 g de germes de zéolithe β désaluminisés dans 2,3 g d'eau.

La composition finale du gel est décrite par la formule suivante :

SiO_2 ; 0,28 $(\text{TEA})_2\text{O}$; 0,0035 TiO_2 ; 0,56 HF ; 0,34 H_2O_2 ; 7,5 H_2O

30 On charge cette pâte dans des autoclaves en acier inoxydable à chemise en teflon et l'on la chauffe à 140°C pendant 7 jours sous agitation.

Passé ce délai, le produit est récupéré par filtration pour donner un produit qui contient du silicium et du titane dans la charpente et a le motif de diffraction des rayons X de la zéolithe β .

35 La cristallinité du produit mesurée à partir de son spectre de diffraction des rayons X est d'environ 100 %.

Une partie de cet échantillon est analysée et montre qu'il contient 3,2 % en poids de titane.

Après calcination à 580°C, le tamis moléculaire de type titanosilicate conserve sa cristallinité.

Exemple 3

5 Cet exemple illustre la synthèse d'un stannotitanosilicate avec une structure de zéolithe β .

Dans un récipient, on ajoute 45 g de TEOS et 0,98 g tétraéthylate de titane et, à cette solution, on ajoute 50,47 g de TEOH (35 %) et 7,12 g de peroxyde d'hydrogène (35 %).

10 Ensuite, on ajoute aussi une solution de 0,64 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98 %) dans 2,5 g d'eau.

On agite le mélange jusqu'à ce que l'éthanol formé par l'hydrolyse du TEOS se soit évaporé.

15 A cette solution, on ajoute 5 g de HF (48 %) et l'on obtient une pâte épaisse.

Finalement, on ajoute une suspension de 0,94 g de germes de zéolithe β désaluminisés dans 3 g d'eau.

La composition finale du gel est décrite par la formule suivante :

20 SiO_2 ; 0,28 $(\text{TEA})_2\text{O}$; 0,02 TiO_2 ; 0,008 SnO_2 ; 0,56 HF ; 0,34 H_2O_2 ; 7,5 H_2O

On charge cette pâte dans des autoclaves en acier inoxydable à chemise en teflon et l'on la chauffe à 140°C pendant 18 jours sous agitation.

25 Passé ce délai, le produit est récupéré par filtration pour donner un produit qui contient du silicium, du titane et de l'étain dans la charpente et a le motif de diffraction des rayons X de la zéolithe β .

La cristallinité du produit mesurée à partir de son spectre de diffraction des rayons X est d'environ 95 %.

Une partie de cet échantillon est analysée et montre qu'il contient 0,6 % en poids de titane et 1,5 % en poids d'étain.

30 Après calcination à 580°C, le tamis moléculaire de type stannotitanosilicate conserve sa cristallinité.

Exemple 4

35 Cet exemple illustre la synthèse d'un stannooaluminosilicate avec une structure de zéolithe β .

Dans un récipient, on ajoute 40 g de TEOS et 35,75 g de TEOH (35 %).

Ensuite, on ajoute aussi une solution de 0,55 g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98 %) dans 2,5 g d'eau.

Au bout de 60 minutes, on ajoute une solution de 0,21 g d'aluminium métallique dans 10 g de TEOH et l'on agite le mélange jusqu'à ce que l'éthanol formé par l'hydrolyse du TEOS se soit évaporé.

5 A cette solution, on ajoute 4,53 g de HF (48 %) et l'on obtient une pâte épaisse.

Finalement, on ajoute une suspension de 0,47 g de germes de zéolithe β désaluminisés dans 2,5 g d'eau.

La composition finale du gel est décrite par la formule suivante :

SiO_2 ; 0,28 $(\text{TEA})_2\text{O}$; 0,008 SnO_2 ; 0,02 Al_2O_3 ; 0,57 HF ; 7,5 H_2O

10 On charge cette pâte dans des autoclaves en acier inoxydable à chemise en teflon et l'on la chauffe à 140°C pendant 10 jours sous agitation.

Passé ce délai, le produit est récupéré par filtration et a le motif de diffraction des rayons X de la zéolithe β et une cristallinité d'environ 100 %.

15 Une analyse chimique du matériau montre que le produit contient 1,9 % en poids d'étain et a un rapport Si/Al de 27.

On calcine le produit à 580°C pendant 3 heures et sa cristallinité est d'environ 90 %.

Exemple 5

20 Cet exemple illustre la synthèse d'un titanoaluminosilicate avec une structure de zéolithe β .

Dans un récipient, on ajoute 30 g de TEOS et 0,82 g tétraéthylate de titane et, à cette solution, on ajoute 28,15 g de TEOH (35 %) et 4,73 g de peroxyde d'hydrogène (35 %).

25 Au bout de 60 minutes, on ajoute une solution de 0,039 g d'aluminium métallique dans 6 g d'eau et l'on agite le mélange jusqu'à ce que l'éthanol formé par l'hydrolyse du TEOS se soit évaporé.

La composition finale du gel est décrite par la formule suivante :

SiO_2 ; 0,28 $(\text{TEA})_2\text{O}$; 0,025 TiO_2 ; 0,005 Al_2O_3 ; 0,34 H_2O_2 ; 6,5 H_2O

30 On charge le gel dans des autoclaves en acier inoxydable à chemise en teflon et l'on la chauffe à 140°C pendant 4 jours sous agitation.

Passé ce délai, le produit est récupéré par centrifugation pour donner un produit qui contient du silicium, du titane et de l'aluminium dans la charpente et a le motif de diffraction des rayons X de la zéolithe β .

35 La cristallinité du produit mesurée à partir de son spectre de diffraction des rayons X est d'environ 90 %.

Une partie de cet échantillon est analysée et montre qu'il contient 2,4 % en poids de titane et a un rapport Si/Al de 70.

Après calcination à 580°C, le tamis moléculaire de type titanoaluminosilicate conserve sa structure.

Exemple 6

5 Dans cet exemple, on compare les activités catalytiques des échantillons préparés dans les exemples 1, 2, 3, 4 et 5 vis-à-vis de l'oxydation sélective de l'alcool vanillique en vanilline en utilisant du formaldéhyde aqueux comme agent oxydant.

10 Ainsi, on homogénéise 50 mg d'alcool vanillique et 2 g de formaldéhyde aqueux (solution à 24,9 % en poids) sous agitation, et l'on chauffe le mélange à des températures comprises entre 80 et 100°C, et l'on prélève une petite partie aliquote (temps zéro).

15 Ensuite, on ajoute le mélange réactionnel en une fois dans un micro-réacteur en verre de 2 ml (entièrement fermé) équipé d'un agitateur magnétique et immergé dans un bain thermostaté qui ne contient que le catalyseur (15 à 20 mg).

Au bout de 6 heures, on retire le micro-réacteur du bain thermostaté (temps final).

20 On filtre l'échantillon et l'on place 20 mg du mélange final dans 0,85 g d'acétonitrile.

On analyse la solution obtenue par chromatographie liquide haute performance, par chromatographie liquide haute performance (HPLC) couplée avec une spectrométrie de masse (MS) et l'on identifie les produits réactionnels par chromatographie en phase gazeuse (CG) couplée avec la spectrométrie de masse et HPLC-MS, et l'on les compare avec des composés standards disponibles.

25 Le TT et le RR de plusieurs catalyseurs au bout de six heures de réaction sont présentés dans le tableau (I) :

Tableau (I)

Catalyseur	TT %	RR %			
Type	6 h	Vanilline	5-méthyl-hydroxy-vanilline	Bis-aryles	Autres
Sn- β (1,6 % Sn)	73,5	71,8	0	1,7	0
Ti- β (3,2 % Ti)	71,9	60,3	7,3	1,3	3,0
Ti-Sn- β (1,5 % Sn/0,6 % Ti)	66,9	44,3	7,1	7,1	8,4
Sn-Al- β (1,9 % Sn/Si/Al = 27)	65,8	40,0	1,2	3,8	20,8
Ti-Al- β (2,4 % Ti/Si/Al = 70)	45,6	25,1	11,5	3,8	5,2

Exemple 7

- 5 Cet exemple illustre l'activité catalytique du tamis moléculaire Sn- β préparé dans l'exemple 1 vis-à-vis de l'oxydation de l'alcool vanillique en vanilline en utilisant du formaldéhyde aqueux comme agent oxydant et avec une lente addition du substrat dissous dans de l'acétonitrile.

- 10 Ainsi, on introduit 2 g de formaldéhyde aqueux (solution à 24,9 % en poids) dans un micro-réacteur en verre de 5 ml (entièrement fermé) équipé d'un agitateur magnétique et immergé dans un bain thermostaté qui ne contient que le catalyseur (15 à 20 mg), et l'on le chauffe à des températures comprises entre 80 et 100°C.

- 15 Ensuite, on ajoute lentement une solution bien homogénéisée de 50 mg d'alcool vanillique dans 1 g d'acétonitrile dans le système réactionnel en utilisant une pompe de perfusion à micro-seringue (vitesse d'addition = 150 μ l/h).

Au bout de 6 heures, on retire le micro-réacteur du bain thermostaté (temps final). On filtre l'échantillon et l'on place 20 mg du mélange final dans 0,5 g d'acétonitrile.

- 20 On analyse la solution obtenue par HPLC, HPLC-MS et l'on identifie les produits réactionnels par CG-MS et HPLC-MS, et l'on les compare avec des composés standards disponibles.

Le TT et le RR obtenus pour l'échantillon de catalyseur au bout de six heures de réaction sont présentés dans le tableau (II) :

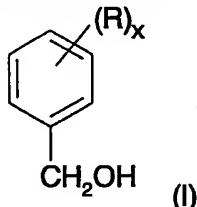
Tableau (II)

Catalyseur	TT %	RR %			
		Vanilline	5-méthyl- hydroxy- vanilline	Bisaryles	Autres
Sn-β	20,8	17,7	0,3	2,4	0,4

Revendications

1 - Procédé de préparation d'un aldéhyde aromatique par oxydation d'un composé hydroxyméthylé correspondant caractérisé par le fait que l'on fait réagir
 5 ledit composé hydroxyméthylé avec le formaldéhyde ou un générateur de formaldéhyde, en présence d'une quantité efficace d'un solide micro-poreux du type zéolithe β comprenant du silicium, de l'étain et/ou du titane, éventuellement de l'aluminium.

10 2 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le composé hydroxyméthylé répond à la formule suivante :



dans ladite formule (I) :

- x est un nombre entier compris entre 0 et 4,
- 15 - R, identiques ou différents, représente :
 - . un atome d'hydrogène,
 - . un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle,
 - 20 . un groupe alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone tel que les groupes méthoxy, éthoxy, propoxy, isopropoxy, butoxy ou un groupe phénoxy,
 - . un groupe de formule :

- R₁-OH
- 25 -R₁-COOR₂
- R₁-OCOR₂
- R₁-CHO
- R₁-CO-N(R₂)₂
- R₁-X
- 30 -R₁-CF₃

dans lesdites formules, R₁ représente un lien valentiel ou un groupe hydrocarboné divalent, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, ayant de 1 à 6 atomes de carbone tel que, par exemple, méthylène, éthylène, propylène, isopropylène, isopropylidène ; les groupes R₂ identiques ou

différents représentent un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 6 atomes de carbone ; X symbolise un atome d'halogène, de préférence un atome de chlore, de brome ou de fluor,

- 5 - deux groupes R placés sur deux atomes de carbone vicinaux peuvent former ensemble et avec les atomes de carbone qui les portent un cycle benzénique,
- deux groupes R placés sur deux atomes de carbone vicinaux peuvent former ensemble et avec les atomes de carbone qui les portent, un cycle ayant de 5 à 7 atomes, comprenant un hétéroatome.

10

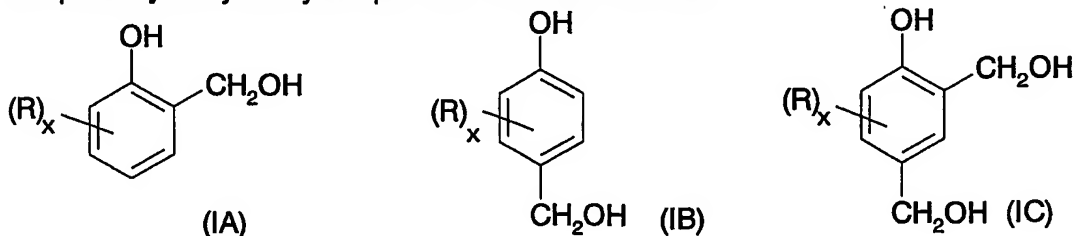
3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé par le fait que le composé hydroxyméthylé répond à la formule (I) dans laquelle R représente l'un des groupes ou fonctions suivantes :

- 15 . un atome d'hydrogène,
 . un groupe hydroxyle,
 . un groupe alkyle, linéaire ou ramifié, ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
 . un groupe alkoxy linéaire ou ramifié ayant de 1 à 4 atomes de carbone,
 . un groupe méthylènedioxy ou éthylènedioxy.

20 4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisé par le fait que le composé hydroxyméthylé répond à la formule (I) dans laquelle les groupes R identiques ou différents sont un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, un groupe méthyle ou éthyle, un groupe méthoxy ou éthoxy.

25 5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé par le fait que le composé hydroxyméthylé répond à la formule (I) dans laquelle x est égal à 1 ou 2.

30 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5 caractérisé par le fait que le composé hydroxyméthylé répond à l'une des formules :



dans lesdites formules, R représente un groupe alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence un groupe méthyle ou éthyle.

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisé par le fait que le composé hydroxyméthylé est choisi parmi :

- l'o-hydroxyméthylphénol,
- le p-hydroxyméthylphénol,
- 5 - l'o-hydroxyméthylgaïacol,
- le p-hydroxyméthylgaïacol,
- l'o-hydroxyméthylguétol ;
- le p-hydroxyméthylguétol.

10 8 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'on met en oeuvre le formaldéhyde ou tout générateur de formaldéhyde de préférence, le trioxane ou le paraformaldéhyde utilisé sous la forme de polyformaldéhydes linéaires de degré de polymérisation indifférent, ayant de préférence un nombre de motifs (CH₂O) compris entre 8 et 100 motifs.

15

9 - Procédé selon la revendication 8 caractérisé par le fait que le rapport molaire molaire formaldéhyde/composé hydroxyméthylé varie entre 5 et 90 % et de préférence entre 15 et 75 %.

20 10 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait le catalyseur répond à la formule empirique, après calcination qui est la suivante :



dans ladite formule (II) :

- w est un nombre compris entre 0 et 0,2, de préférence entre 0 et 0,1 et encore plus préférentiellement entre 0 et 0,05,
- 25 - y est un nombre compris entre 0 et 0,1, de préférence entre 0 et 0,06 et encore plus préférentiellement entre 0 et 0,03,
- z est un nombre compris entre 0 et 0,1, de préférence entre 0 et 0,06,
- y et z ne peuvent être simultanément égaux à 0.

30

11 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait le catalyseur est une zéolithe Sn β répondant à la formule empirique, après calcination qui est la suivante :



35 dans ladite formule (IIA), y est compris entre 0,001 et 0,1, de préférence entre 0,001 et 0,06 et encore plus préférentiellement entre 0,001 et 0,03.

12 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait le catalyseur est une zéolithe Ti β répondant à la formule empirique, après calcination qui est la suivante :



- 5 dans ladite formule (IIB), z est compris entre 0,001 et 0,1, de préférence entre 0,001 et 0,06.

13 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait le catalyseur est une zéolithe β comprenant du titane et de l'étain répondant à la formule empirique, après calcination qui est la suivante :



dans ladite formule (IIC) :

- y est un nombre supérieur à 0, compris entre 0,001 et 0,1, de préférence compris entre 0,001 et 0,06, et encore plus préférentiellement compris entre 0,001 et 0,03,
- z est un nombre supérieur à 0, compris entre 0,001 et 0,1, de préférence entre 0,001 et 0,06.

14 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait le catalyseur est une zéolithe Ti + Al β répondant à la formule empirique, après calcination qui est la suivante :



dans ladite formule (IID) :

- w est un nombre supérieur à 0, compris entre 0,001 et 0,2, de préférence entre 0,001 et 0,1, et encore plus préférentiellement entre 0,001 et 0,05,
- z est un nombre compris entre 0,001 et 0,1, de préférence entre 0,001 et 0,06.

15 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait le catalyseur est une zéolithe Sn + Al β répondant à la formule empirique, après calcination qui est la suivante :



dans ladite formule (IIE) :

- w est un nombre supérieur à 0, compris entre 0,001 et 0,2, de préférence entre 0,001 et 0,1, et encore plus préférentiellement entre 0,001 et 0,05,

- y est un nombre supérieur à 0, compris entre 0,001 et 0,1, de préférence compris entre 0,001 et 0,06, et encore plus préférentiellement compris entre 0,001 et 0,03.
- 5 16 - Procédé selon la revendication 1 caractérisé par le fait que le catalyseur est une zéolithe Sn β répondant de préférence à la formule (IIA) dans laquelle y est compris entre 0,001 et 0,06 et encore plus préférentiellement entre 0,001 et 0,03.
- 10 17 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 16 caractérisé par le fait que la quantité de ce catalyseur à mettre en oeuvre, exprimée en poids de catalyseur par rapport au composé hydroxyméthylé varie entre 10 et 75 %, de préférence, entre 20 et 50 %.
- 15 18 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 17 caractérisé par le fait que la température d'oxydation est choisie dans une gamme de température allant de 40°C à 120°C, de préférence entre 60°C et 100°C.
- 19 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 18 caractérisé par le fait que la
- 20 réaction est conduite dans un solvant organique.
- 20 - Procédé selon la revendication 19 caractérisé par le fait que le solvant organique est choisi parmi les éther-oxydes aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques et, plus particulièrement, l'oxyde de dipropyle, l'oxyde de diisopropyle, l'oxyde de dibutyle, le méthyltertiobutyléther, le diméthyléther de l'éthylèneglycol (ou glyme), le diméthyléther du diéthylèneglycol (ou diglyme) ; l'oxyde de phényle ; le dioxane, le tétrahydrofurane (THF) ; les esters tels que le benzoate de méthyle, le téréphtalate de méthyle, l'adipate de méthyle, le phtalate de dibutyle ; les nitriles aliphatiques ou aromatiques comme
- 25 l'acétonitrile, le propionitrile, le benzonitrile ; les carboxamides linéaires ou cycliques comme le N,N-diméthylacétamide (DMAC), le diméthylformamide (DMF), le diéthylformamide ou la 1-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP).
- 30 21 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 20 caractérisé par le fait que le composé hydroxyméthylé éventuellement dans un solvant organique est ajouté dans le milieu réactionnel comprenant le formaldéhyde, le catalyseur, éventuellement un solvant organique.
- 35

22

22 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 21 caractérisé par le fait que l'aldéhyde aromatique obtenu est la vanilline ou l'éthylvanilline.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C45/38 C07C47/575

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	MITSUI TOATSU: "WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB", WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB, VOL. 5, NR. 89 XP002013492 abstract & JP 63 307835 A (MITSUI TOATSU CHEM. INC.) 15 December 1988 (1988-12-15) ---	1,2,6-8
Y	FR 2 734 564 A (RHONE POULENC CHIMIE) 29 November 1996 (1996-11-29) page 16 -page 19; claims ---	1,2,6-8
Y	US 5 233 097 A (NEMETH LASZLO T ET AL) 3 August 1993 (1993-08-03) column 1 -column 2; claims; examples --- -/--	1,10-21

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 June 2003

Date of mailing of the international search report

07/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Chouly, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00284

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 6 306 364 B1 (CANOS AVELINO CORMA ET AL) 23 October 2001 (2001-10-23) claims; examples ---	1, 10-21
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 21, 22 November 1993 (1993-11-22) Columbus, Ohio, US; abstract no. 225681, SUNKU V. ET AL: "A process for the preparation of 3-alkoxy 4-hydroxybenzaldehyde" XP002222299 abstract & IN 170 788 A (IDL CHEMICALS LTD.) 23 May 1992 (1992-05-23) ---	1-22
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 89, no. 19, 6 November 1978 (1978-11-06) Columbus, Ohio, US; abstract no. 163270, HORA A.: "3-Methoxy- and 3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde" XP002222300 abstract & CZ 172 112 A 15 April 1978 (1978-04-15) -----	1-22

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/00284

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2734564	A	29-11-1996	FR 2734564 A1	29-11-1996
			CN 1152300 A	18-06-1997
			DE 69622343 D1	22-08-2002
			DE 69622343 T2	23-01-2003
			EP 0773918 A1	21-05-1997
			ES 2176460 T3	01-12-2002
			WO 9637452 A1	28-11-1996
			JP 10503528 T	31-03-1998
			NO 964257 A	21-01-1997
			RU 2169135 C2	20-06-2001
			US 5811587 A	22-09-1998
US 5233097	A	03-08-1993	NONE	
US 6306364	B1	23-10-2001	US 5968473 A	19-10-1999
			EP 1010667 A1	21-06-2000
			JP 2000178022 A	27-06-2000
IN 170788	A	23-05-1992	IN 170788 A1	23-05-1992
CZ 172112	A		NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 03/00284

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C07C45/38 C07C47/575

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C07C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	MITSUI TOATSU: "WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB", WPI WORLD PATENT INFORMATION DERWENT, DERWENT, GB, VOL. 5, NR. 89 XP002013492 abstract & JP 63 307835 A (MITSUI TOATSU CHEM. INC.) 15 décembre 1988 (1988-12-15) ---	1,2,6-8
Y	FR 2 734 564 A (RHONE POULENC CHIMIE) 29 novembre 1996 (1996-11-29) page 16 -page 19; revendications ---	1,2,6-8
Y	US 5 233 097 A (NEMETH LASZLO T ET AL) 3 août 1993 (1993-08-03) colonne 1 -colonne 2; revendications; exemples --- -/--	1,10-21

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 juin 2003

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

07/07/2003

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Chouly, J

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Den... Internationale No
PCT/FR 03/00284

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 6 306 364 B1 (CANOS AVELINO CORMA ET AL) 23 octobre 2001 (2001-10-23) revendications; exemples ---	1, 10-21
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 119, no. 21, 22 novembre 1993 (1993-11-22) Columbus, Ohio, US; abstract no. 225681, SUNKU V. ET AL: "A process for the preparation of 3-alkoxy 4-hydroxybenzaldehyde" XP002222299 abrégé & IN 170 788 A (IDL CHEMICALS LTD.) 23 mai 1992 (1992-05-23) ---	1-22
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 89, no. 19, 6 novembre 1978 (1978-11-06) Columbus, Ohio, US; abstract no. 163270, HORA A.: "3-Methoxy- and 3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde" XP002222300 abrégé & CZ 172 112 A 15 avril 1978 (1978-04-15) -----	1-22

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 03/00284

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2734564	A	29-11-1996	FR 2734564 A1	29-11-1996
			CN 1152300 A	18-06-1997
			DE 69622343 D1	22-08-2002
			DE 69622343 T2	23-01-2003
			EP 0773918 A1	21-05-1997
			ES 2176460 T3	01-12-2002
			WO 9637452 A1	28-11-1996
			JP 10503528 T	31-03-1998
			NO 964257 A	21-01-1997
			RU 2169135 C2	20-06-2001
			US 5811587 A	22-09-1998
US 5233097	A	03-08-1993	AUCUN	
US 6306364	B1	23-10-2001	US 5968473 A	19-10-1999
			EP 1010667 A1	21-06-2000
			JP 2000178022 A	27-06-2000
IN 170788	A	23-05-1992	IN 170788 A1	23-05-1992
CZ 172112	A		AUCUN	